

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-148516
(P2001-148516A)

(43) 公開日 平成13年5月29日 (2001.5.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	N 4 H 0 0 1
			C 5 F 0 4 1
C 0 9 K 11/08		C 0 9 K 11/08	J
11/64	C Q D	11/64	C Q D
11/80	C P P	11/80	C P P
審査請求 有 請求項の数7 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-237874(P2000-237874)
(22) 出願日 平成12年8月7日(2000.8.7)
(31) 優先権主張番号 特願平11-255481
(32) 優先日 平成11年9月9日(1999.9.9)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

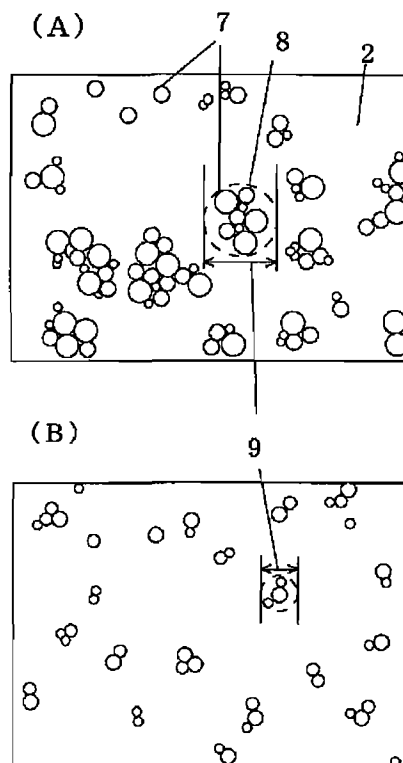
(71) 出願人 000226057
日亜化学工業株式会社
徳島県阿南市上中町岡491番地100
(72) 発明者 蔵本 雅史
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内
Fターム(参考) 4H001 CA02 CA04 CA05 XA07 XA08
XA13 XA14 XA20 XA21 XA31
XA39 XA49 XA57 XA62 XA64
XA71 YA24 YA58 YA63
5F041 AA11 CA40 DA42 DA43 EE25

(54) 【発明の名称】 発光ダイオード及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 歩留まり良く、収束した色調を有し且つ光度の高い色変換型発光ダイオードと提供する。

【解決手段】 発光層が窒化物系化合物半導体からなる発光素子と、発光素子によって発光された波長の少なくとも一部を吸収して異なる波長を発光する蛍光体を含有する樹脂部材とを有する発光ダイオードにおいて、前記蛍光体が平均粒径が $3\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の凝集体を構成するように、蛍光体含有の液状樹脂に予め湿式分散処理を施す。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 発光層が窒化物系化合物半導体からなる発光素子と、該発光素子によって発光された波長の少なくとも一部を吸収して異なる波長を発光する蛍光体を含む樹脂部材とを有する発光ダイオードにおいて、前記蛍光体は、平均粒径が $3\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の凝集体を構成することを特徴とする発光ダイオード。

【請求項 2】 前記発光素子の主発光ピークは $400\text{nm}\sim 530\text{nm}$ であると共に、前記蛍光体は、Y、Lu、Sc、La、Gd 及び Sm からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの元素と Al、Ga 及び In からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの元素とを含み且つ Ce で付活されたガーネット系蛍光体、Eu 及び／又は Cr で付活された窒素含有 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 蛍光体から選択される一種であることを特徴とする請求項 1 に記載の発光ダイオード。

【請求項 3】 前記蛍光体の平均粒径は $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 2 に記載の発光ダイオード。

【請求項 4】 前記樹脂中に前記凝集体は 2 億個 / $\text{cm}^2\sim 60$ 億個 / cm^2 含有されていることを特徴とする請求項 1 に記載の発光ダイオード。

【請求項 5】 発光層が窒化物系化合物半導体からなる発光素子と、該発光素子によって発光された波長の少なくとも一部を吸収して異なる波長を発光する蛍光体を含む樹脂部材とを有する発光ダイオードの製造方法において、蛍光体含有の液状樹脂に予め湿式分散処理を施す工程を有することを特徴とする発光ダイオードの製造方法。

【請求項 6】 前記湿式分散処理に、ボールミル、ロールミル、コロイドミル、ハイスピードディスパーサ、アトライター、サンドミル、ビーズミル、ニーダー、エクストルーダーから少なくとも 1 つを用いることを特徴とする請求項 5 に記載の発光ダイオードの製造方法。

【請求項 7】 前記ボールミルの回転数が $1\text{rpm}\sim 60\text{rpm}$ において、回転時間を 1 時間 ~ 24 時間行うことを特徴とする請求項 5 に記載の発光ダイオードの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、LED ディスプレイ、バックライト光源、表示器、信号機、照光式スイッチ及び各種インジケータなどに利用される発光ダイオード及びその製造方法に係り、特に LED チップからの発光を波長変換して発光可能な蛍光物質を有する発光装置に関する。

【0002】

【従来技術】発光装置である発光ダイオード（以下、LED と呼ぶ。）は、小型で効率が良く鮮やかな色の発光が可能である。また、半導体素子であるため球切れが

なく、初期駆動特性及び耐震性に優れ、さらに ON/OFF 点灯の繰り返しに強いという特徴を有する。そのため、各種インジケータや種々の光源として広く利用されている。しかしながら、LED は優れた単色性のピーク波長を有するが故に白色系などの発光波長を発光することが難しい。

【0003】そこで近年、発光素子によって発光された光が蛍光体によって色変換されて出力される発光ダイオードが用いられている。この発光ダイオードは、1 種類の発光素子を用いて白色系など他の発光色を発光させることができる。

【0004】上述の発光ダイオードは、例えば、青色系の発光が可能な発光素子を、該発光素子からの光を吸収して黄色系の光を発光する蛍光体を含む樹脂によってモールドすることにより、これらの混色による白色系の光が発光可能な発光ダイオードを形成することができる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このように形成された発光ダイオード間において、著しい発光色のムラが観測される。

【0006】白色系発光ダイオードが屋内用のディスプレイや照明に利用され、より色調が厳格に求められる現在では、これらのバラツキは大きな問題となっている。

【0007】一方、定電力下において発光のバラツキが極めて少ない白色系発光ダイオードを選択して LED 表示器などを構成させることもできるが、歩留まりが極めて悪いものとなる。

【0008】そこで、本発明は、上記問題点を解決し、光学特性に優れた発光装置を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、発光層が窒化物系化合物半導体からなる発光素子と、該発光素子によって発光された波長の少なくとも一部を吸収して異なる波長を発光する蛍光体を含む樹脂部材とを有する発光ダイオードにおいて、前記蛍光体は、平均粒径が $3\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の凝集体を構成することを特徴とする。これにより、凝集体の粒径が小さく均一化し、発光のバラツキを極力抑えることができ、発光出力が良好で且つ所望の色調を有する発光ダイオードが得られる。

【0010】請求項 2 に記載の発光ダイオードは、発光素子の主発光ピークが $400\text{nm}\sim 530\text{nm}$ であると共に、蛍光体が、Y、Lu、Sc、La、Gd 及び Sm からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの元素と、Al、Ga 及び In からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの元素とを含み且つ Ce で付活されたガーネット系蛍光体、Eu 及び／又は Cr で付活された窒素含有 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 蛍光体から選択される一種である

ことを特徴とする。これにより、発光素子の発光波長に対応して所望の発光色の発光を得ることができ、簡便で高輝度に信頼性の高い混色発光可能な発光ダイオードとすることができる。

【0011】請求項3に記載の発光ダイオードは、凝集体を構成する蛍光体の平均粒径が $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ であることを特徴とする。これにより、構成要素である蛍光体の粒径が小さく均一化し、より発光のバラツキを極力抑えることができ、良好な色調及び光度を有する発光ダイオードが得られる。

【0012】請求項4に記載の発光ダイオードは、樹脂中に凝集体は2億個/ $\text{cm}^2\sim 60$ 億個/ cm^2 含有されている。これにより、凝集体間のバラツキが極めて小さく樹脂中において蛍光体濃度が均一となるので、色調ムラを抑制することができる。

【0013】また、発光層が窒化物系化合物半導体からなる発光素子と、該発光素子によって発光された波長の少なくとも一部を吸収して異なる波長を発光する蛍光体を含有する樹脂部材とを有する発光ダイオードの製造方法において、蛍光体含有の液状樹脂に予め湿式分散処理を施す工程を有することを特徴とする。これにより、液状樹脂中での蛍光体濃度が均一化し、歩留まりが向上する。

【0014】請求項6に記載の発光ダイオードの製造方法は、湿式分散処理に、ボールミル、ローミル、コロイドミル、ハイスピードディスペンサー、アトライター、サンドミル、ビーズミル、ニーダー、エクストルーダーから少なくとも1つを用いる。これにより、蛍光体の液状樹脂中への良好な分散が可能となる。

【0015】請求項7に記載の発光ダイオードの製造方法は、ボールミルの回転数が $1\text{rpm}\sim 60\text{rpm}$ において、回転時間を $1\sim 24$ 時間行う。これにより、簡便に所望の粒径を有する凝集体、及び樹脂中において前記凝集体の所望の分布状態が得られる。

【0016】

【発明の実施の形態】本願発明者は種々の実験の結果、白色系発光ダイオードの発光のバラツキは、蛍光体同士で固まっている凝集体間のバラツキ及び大きな凝集体の存在が主な原因となっていることを見出し本発明を成すに至った。

【0017】蛍光体の比重は液状樹脂の数倍に達する。光の変換効率の低下を防止するため、粒径を分散安定性が向上するまで小さくすることはできない。そのため、発光色が白色となるように樹脂中の蛍光体含有量を調整しても、例えばSMD（サーフェイス・マウント・デバイス）であるチップタイプLEDの場合、注入する蛍光体含有樹脂中における蛍光体の割合は極めて少ないため、蛍光体を均一に分散させることが難しく、発光の色ムラがみられやすい傾向がある。また、ランプタイプLEDの場合、発光素子が配置されたリード電極先端のカ

ップ内にディスペンサーにより蛍光体含有の樹脂を充填させるが、樹脂中における蛍光体の分散が安定していないため、ディスペンサー中で蛍光体が沈降してしまい注入精度が低下し、所望の色調が得られにくい。

【0018】図2は、蛍光体7を硬化前の液状の透光性樹脂中に分散させた際の、蛍光体の模式的分布状態を示す。蛍光体7の表面には空気が覆っており、液状樹脂と混ざりにくく、図2に示す如く大小の蛍光体7が凝集した凝集体8となる傾向がある。このような凝集体8を形成する各蛍光体7に取り込まれ変換された光は、凝集体8間で反射、光散乱され外部に放出される。そのため、見かけの光変換効率は一次粒子7のときよりも向上されている。

【0019】しかし、これらの蛍光凝集体8が図2

(A)の如く大きすぎると蛍光体7の発光の色ムラの原因となるだけでなく、空気層を取り込み蛍光体7からの光を閉じ込める等、光学特性に大きく影響を与えるため所望の色調が得られないと考えられる。

【0020】このような凝集体8は分散剤を用いることによって、ある程度改善できるが、投光性が求められる発光装置では難しく変色が起こる等の種々の不具合が生ずる場合がある。

【0021】一方、凝集体8を分散させるために機械的分散処理を長時間行くと、蛍光体7の分散性は向上するものの、蛍光体7の表面結晶の摩砕に起因すると思われる発光輝度の低下を引き起こす傾向がある。また、光の通路が少なくなり、光が取り出されにくくなる場合がある。

【0022】発光色が白色となるように液状の透光性樹脂中に蛍光体7を分散させる際、手や攪拌器で十分に分散させるのは困難であり、蛍光体7の凝集体8間にバラツキが生じてしまう。特にチップタイプLEDの場合はペーストが封止樹脂も兼ねるため、ペースト中の蛍光体7の濃度は非常に小さく、凝集体8間のバラツキに起因するペースト単位体積当たりの蛍光体重量のバラツキが同ロット内に生じやすく、また樹脂の種類及びロット間の差として見かけ上発生する。結果、ターゲットとする色調が得られにくくなり、製品の歩留まりが悪くなる。

【0023】そこで本発明は、液状樹脂中に蛍光体7を分散させる際に、適した条件下で湿式分散処理を施すことにより、歩留まりの向上を図るものである。

【0024】具体的には、湿式分散処理を行うことで、樹脂中において蛍光体7が凝集して大きな固まりとなった凝集体8はほぐれ、その間に含まれている空気をモールド樹脂に置き換えられる。これにより、樹脂中の蛍光体の濃度を均一にすることができる。このように蛍光体濃度が均一化された樹脂を用いて発光ダイオードを形成することで、図2(B)に示す如く蛍光体7の粒径及び蛍光体同士の凝集による凝集体8の粒径9がより小さく均一化された、良好な色調を有する発光ダイオードを歩

留まり良く得ることができる。

【0025】図1に本発明の形態である、白色系の光が発光可能なチップタイプLEDを示す。チップタイプLEDのセラミック成形体パッケージ5内凹部に設けられた電極上に窒化ガリウム系半導体を用いた発光素子3を配置すると共に電氣的に接続させ、該凹部に所定の蛍光体7を含有した透光性樹脂2を注入させる。以下、本実施の形態の発光ダイオード及び製造方法について詳述する。

【0026】（発光素子3）発光素子3は種々の蛍光体物質を効率よく励起できる比較的バンドエネルギーが高い半導体発光素子が好適に挙げられる。このような半導体素子としては、MOCVD法等により形成された窒化物系化合物半導体を用いられる。窒化物系半導体は $In_{1-n}Al_nGa_{1-m}N$ （但し $0 \leq n, 0 \leq m, n+m \leq 1$ ）を発光層として有する。半導体の構造としては、MIS接合、PIN接合やpn接合などを有するホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構造のものが挙げられる。半導体層の材料やその混晶度によって発光波長を種々選択することができる。また、半導体活性層を量子効果が生ずる薄膜に形成させた単一量子井戸構造や多量子井戸構造とすることもできる。

【0027】本発明の発光ダイオードにおいて白色系を発光させる場合は、蛍光体7との補色関係や樹脂の劣化等を考慮して発光素子3の主発光ピークは400nm以上530nm以下が好ましく、より好ましくは420nm以上490nm以下である。発光素子3と蛍光体7との効率をそれぞれ向上させるためには450nm以上475nm以下に主発光ピークを有する発光素子を用いることが更に好ましい。

【0028】（蛍光体7）本実施の形態の発光ダイオードに用いられる蛍光体7は、発光素子から発光された可視光や紫外線で励起されて、励起した光と異なる波長を有する光を発光することができる。具体的には、Y、Lu、Sc、La、Gd、及びSmから選択された少なくとも1つの元素を含み、Ceで付活されたガーネット系蛍光体やZnSiCu等の蛍光体が挙げられる。本発明では、YとAlを含みCe付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体を用いることが好ましい。これによって、長期間に渡って発光装置の輝度を高くでき、信頼性の高い発光ダイオードを形成することができる。

【0029】また、一般式 $(Re_{1-r}Sm_r)_3(Al_{1-s}Ga_s)_5O_{12} : Ce$ （但し、 $0 \leq r < 1, 0 \leq s \leq 1$ 、Reは、Y、Gd、Laから選択される少なくとも一種）であらわされる蛍光体を用いることもでき、発光素子に窒化ガリウム系化合物半導体を用いた場合、耐光性や効率などの観点から特に好ましい。

【0030】Ceで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系の蛍光体は、ガーネット構造のた

め、熱、光及び水分に強く、励起スペクトルのピークが450nm付近にさせることができる。また、発光ピークも530nm付近にあり700nmまで裾を引くブロードな発光スペクトルを持つ。しかも、組成のAlの一部をGaで置換することで発光波長が短波長にシフトし、また組成のYの一部をGdで置換することで、発光波長が長波長へシフトする。このように組成を変化することで発光色を連続的に調節することが可能である。即ち、長波長側の強度がGdの組成比で連続的に変えられるなど窒化物半導体の青色系発光を白色系発光に変換するための理想条件を備えている。同様に、Lu、Lc、ScやSmなどを加えて所望の特性を得るようにしても良い。

【0031】このような蛍光体は、Y、Gd、Ce、Sm、La、Al及びGaの原料として酸化物、又は高温で容易に酸化物になる化合物を使用し、それらを化学量論比で十分に混合して原料を得る。又は、Y、Gd、Ce、Sm、Laの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶液を蔭酸で共沈したものを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウム、酸化ガリウムとを混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化アンモニウム等のフッ化物を適量混合して坩堝に詰め、空气中1350～1450℃の温度範囲で2～5時間焼成して焼成品を得、次に焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通すことで得ることができる。

【0032】本発明の発光ダイオードにおいて、このような蛍光物質は2種類以上の蛍光物質を混合させても良い。具体的には、Al、Ga、Y及びGd、LaやSmの含有量が異なる2種類以上のイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体を混合させてRGB（赤色、緑色、青色）の波長成分を増やすことなどができる。

【0033】他にも青色、青緑色や緑色を吸収して赤色が発光可能な蛍光体である、Eu及び／又はCrで付活されたサファイヤ（酸化アルミニウム）蛍光体やEu及び／又はCrで付活された窒素含有 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 蛍光体（オキシナイトライド蛍光硝子）などが挙げられる。これらの蛍光体を利用して発光素子からの光と蛍光体からの光の混色により白色光を得ることもできる。

【0034】Eu及び／又はCrで付活された窒素含有 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 蛍光体は、酸化アルミニウム、酸化イットリウム、酸化珪素及び酸化カルシウムなどの原料に希土類原料を所定に混合した粉末を窒素雰囲気下において1300℃から1900℃（より好ましくは1500℃から1750℃）において熔融し成形させる。成形品をボールミルして洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通して蛍光体を形成させることができる。これにより450nmにピークをもった励起スペクトルと約650nmにピークがある青色光により赤色発光が発光可能

なEu及び／又はCrで付活されたCa-Al-Si-O-N系オキシナイトライド蛍光硝子とすることができる。

【0035】なお、Eu及び／又はCrで付活されたCa-Al-Si-O-N系オキシナイトライド蛍光硝子の窒素含有量を増減することによって発光スペクトルのピークを575nmから690nmに連続的にシフトすることができる。同様に、励起スペクトルも連続的にシフトさせることができる。そのため、Mg、Znなどの不純物がドーパされたGaNやInGaNを発光層に含む窒化ガリウム系化合物半導体からの光と、約580nmの

蛍光体の光の合成光により白色系を発光させることができる。特に、約490nmの光が高輝度に発光可能なInGaNを発光層に含む窒化ガリウム系化合物半導体からなる発光素子との組合せに理想的に発光を得ることもできる。

【0036】また、上述のCeで付活されたYAG系蛍光体とEu及び／又はCrで付活された窒素含有Ca-Al-Si-O-N系オキシナイトライド蛍光硝子とを組み合わせることにより青色系が発光可能な発光素子を利用してRGB（赤色、緑色、青色）成分を高輝度を含む

【0037】（湿式分散法）

1. ボールミル

円筒形の容器の中にボールをいれ、容器を回転させることによりボールとボールの回転時の剪断力で分散させる方法である。ボールミルの分散に及ぼす要因としては、容器の大きさと回転速度、ボールの量・材料・サイズ、分散質（蛍光体）／分散媒（樹脂）比等がある。特に回転速度が上がると遠心力が働き、ボールが内部の空間に滝のように落下してしまい、剪断力が得られなくなる。剪断力を得るにはボールが重力によって回転し、なだれ状に落下しなければならない。

【0038】ボールミルにおける適正粘度は40P～300Pである。本発明の発光ダイオードに用いるエポキシ樹脂の粘度は50Pでありボールミルの使用に適しているといえる。また、ボールミルは色替えや洗浄をする必要がないので簡便に湿式分散を行うことができる。

【0039】2. ロールミル

3本ロールは、3本のロールがそれぞれ異なった速度で回転しており、そのロール間をミルベースが通過することによって強力な剪断力を受け分散する。ロールミルの分散に及ぼす要因としては、回転比と間隙である。2本ロールの場合は、さらに高い剪断力が得られる。3本ロールの回転比は1：3：9から1：4：16が好まし

い。また、ロールミルを使用すると、高粘度で分散でき、凝集体の脱泡が可能となり好ましい。

【0040】3. コロイドミル

この分散機は回転子と、固定子であるローターとステーターで構成され、ローターとステーターの間の狭い間を分散質（蛍光体）と分散媒（樹脂）が通過することによりこれらの空気を含んだ凝集体の分散が行われるものである。このミルの分散は衝撃力の方が強いので低粘度ミルベースの方が効率がよい。コロイドミルにおける適正粘度は2P～100Pで、最も好ましいのは15P程度である。

【0041】4. ハイスピードディスペンサー

回転軸の先につけたディスクあるいはインペラーを900rpm～2000rpmで回転することにより混合あるいは分散を行う方法である。1バッチ生産量は良く、回転軸やディスクの清掃も簡便である。適正粘度は1P以下程度で簡易顔料の分散に用いることが好ましい。

【0042】5. アトライター

ボールミルが主に表面のボールの転がり分散しているのに対し、アトライターはボール全体を撹拌する。垂直の回転軸に6本以上の撹拌用バーがついている撹拌軸を有する容器にボールをいれ、撹拌用バーによって強制的に撹拌することから強い衝撃力と剪断が得られる方法である。さらに、ミルベースをボールの量より多く仕込み、下部よりポンプで引き抜いて全体を循環させることで生産量をある程度自由に変えることができる。ボールの大きさはボールミルより小さく、分散に寄与する表面積が大きくなっている。撹拌軸の回転速度をボールミル以上に上げることが可能で、分散効率を10倍近く向上させることができる。また、ボールミルよりも高粘度のものでも分散可能である。

【0043】6. サンドミル

サンドミルはディスクをもつ撹拌軸を600rpm～2300rpmで高速回転させ、砂の遠心力を利用して剪断と衝突を引き起こさせ分散させる方法である。砂は、粒径が0.7mmのオタワサンドを用いる。凝集体に砂粒から加わる力は砂粒の断面積と凝集体の断面積の比にほぼ比例する。したがって、凝集体が小さい場合に好ましい。また、適正粘度は4P～100Pである。

【0044】7. ビーズミル

サンドミルでは0.7mmφのオタワサンドを用いたのに対し、ビーズミルの場合大きめの3mmφのビーズを用いる。これにより、凝集体にかかる剪断力はサンドミルの場合の約50倍にもなり、高粘度化が可能となる。従って、ビーズミルの使用適正粘度は60P～6000Pである。

【0045】8. ニーダーおよびエクストルーダー

超高粘度及び高粘度の分散媒に分散質を分散させるときに用いられる分散機である。適正粘度は7000P～50000Pである。ニーダーの分散機作は、ブレード

間、トルフブレード間の剪断力である。エクストルーダーは、一般的にスクリュース式で、一軸・二軸・多軸を用いることができる。

【0046】以下、本発明の実施例について説明する。なお、本発明は以下に示す実施例のみに限定されるものではない。

【0047】（実施例1）半値幅が15nmで主発光ピークが470nmの窒化ガリウム半導体を発光層に持った発光素子3を用いる。発光素子3は洗浄させたサファイヤ基板上にn型窒化物半導体層、p型窒化物半導体層、及び青色（470nm）が発光可能な発光層をMOVPE法により形成する。アニーリング後、ウェハーを反応容器から取り出し、最上層のp型窒化物半導体層の表面に所定のSiO₂等からなる絶縁膜を成膜した後、前記絶縁膜表面上に所定の形状のレジスト膜を形成し、RIE（反応性イオンエッチング）装置でp型窒化物半導体層側からエッチングを行い、負電極を形成するn型窒化物半導体層の表面を露出させる。

【0048】次に、前記絶縁膜を酸により剥離した後、最上層にあるp型窒化物半導体層上のほぼ全面に、リフトオフ法によりNi/Auからなる第1正電極4を、470nmの波長の光透過率が40%で且つ表面抵抗率が2Ω/□となるように、膜厚200オングストロームで形成する。次に、前記第1正電極上に、リフトオフ法によりAuからなる第2正電極5を膜厚0.7μmで形成する。一方、エッチングにより露出させたn型窒化物半導体層の表面には、同じくリフトオフ法によりW/Al/W/Auからなる負電極6を膜厚0.8μmで形成する。

【0049】こうして出来上がった半導体ウェハーにスクライプラインを引いた後、外力により個々に分割させ発光素子として350μm角の発光素子3を形成させる。

【0050】次に、パターニングにより、各電極のボンディング部のみを露出させ素子全体を覆うようにSiO₂よりなる絶縁性保護膜を470nmの波長において光透過率が90%となるように膜厚2μmで形成する。

【0051】以上のように形成された発光素子3を、成形体パッケージ5凹部にエポキシ樹脂により固定する。発光素子3の各電極と各リード電極6をそれぞれ35μmの金線4を用いてワイヤーボンディングし電氣的に接続する。

【0052】一方、蛍光体として、YがGdで約2割置換されたイットリウム・アルミニウム酸化物を用いる。Y、Gd、Ceの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を蓚酸で共沈させ、沈殿物を焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウムと混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化アンモニウムを混合して坩堝に詰め、空气中1400℃の温度で3時間焼成して焼成品を得る。焼成品を水中でボールミルを用い

て湿式粉碎して、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通して形成させる。その結果、Ceの置換が0.03である(Y_{0.8}Gd_{0.2})₃Al₅O₁₂:Ceが得られる。

【0053】透光性樹脂として液状で室温粘度が50Pであるエポキシ樹脂を用い、上記のようにして作成した蛍光体と前記エポキシ樹脂との重量比が5.4:100となるよう混合する。この混合液をボールミルにより回転数50rpmで2時間混合分散する。分散された蛍光体含有エポキシ樹脂を発光素子3が配置された成形体パッケージ5凹部に流し込み120℃×4時間で硬化成形させる。

【0054】こうして得られる白色系発光ダイオード500個に対し、光度及び色調の測定を行う。

【0055】（実施例2）同様に、蛍光体7を透光性樹脂2であるエポキシ樹脂に分散させる際にボールミルを使用する時間が8時間である以外は実施例1と同様にして発光ダイオードを500個形成し、光度及び色調の測定を行う。

【0056】（実施例3）同様に、蛍光体7を透光性樹脂2であるエポキシ樹脂に分散させる際にボールミルを使用する時間が24時間である以外は実施例1と同様にして発光ダイオードを500個形成し、光度及び色調の測定を行う。

【0057】（実施例4）透光性樹脂2としてエポキシ樹脂の代わりに、溶剤を加え室温粘度を70Pに調節したアクリル樹脂を用い、蛍光体7と前記樹脂との重量比が5.4:100となるよう混合し、ロールミルを回転数30rpmで3回通過させ混合分散させたものを発光素子3が配置された成形体パッケージ5凹部に流し込み120℃×3時間で硬化成形させる以外は実施例1と同様にして発光ダイオードを形成すると、実施例3と同様な効果が得られる。

【0058】（実施例5）同じ励起光源の可視発光スペクトルで異なる色が発光可能な2種類の蛍光体を用いた以外は実施例1と同様にして発光ダイオードを形成する。2種類の蛍光体は、粒径が7.3μmである(Y_{0.995}Gd_{0.005})₃Al₅O₁₂:Ce_{0.25}と、Eu及びCrで付活された窒素含有CaO-Al₂O₃-SiO₂蛍光体を用いる。このようにして得られた発光ダイオードは実施例1と同様の効果が得られる。また、実施例1よりも高いコントラスト比を得られる発光ダイオードとすることができる。これは、蛍光体ボディーカラーである黄色と赤色が混ざるためと考えられる。なお、本実施例の発光ダイオードよりも演色性が高くピンクの顔料を混合させることによって中間色も高輝度に発光させることができる。

【0059】（比較例1）比較のために蛍光体7を透光性樹脂2に分散させる際にボールミルを使用せず、攪拌器（2H）を使用した以外は実施例1と同様にして発光ダイオードを500個形成し、光度及び色調を測定す

る。

【0060】図2は硬化前の液状の透光性樹脂2に蛍光体7を分散させた際の模式的分散状態である。(A)は比較例1の、(B)は実施例1の結果である。凝集体は大小の蛍光体が凝集し不規則な形をしている。そのため、凝集体の断面を真円に置き換えてその真円の粒径を測定することで、それぞれの条件での凝集体の平均粒径を決定する。それぞれの凝集体の平均粒径は(A)では約30nm、(B)では約5nmである。このことから、ボールミルを使用することで凝集体の粒径は遙かに

【0061】各ボールミル使用時間における光度測定結果と色調測定結果をそれぞれ図3と図4及び図5～図8に示す。図3、4に示すように、ボールミル無使用で攪拌器(2H)を使用した場合、光度と色調共に大きなバラツキがみられる。これは、蛍光体表面に気泡が存在し、屈折率及びバラツキ差による散乱発生が原因と思われる。ミル時間が増すにつれて光度はアップし、光度と色調は攪拌器の時に比べ遙かに収束される。図4～図8からミル時間2時間以降で色調収束は飽和していることが確認できる。

【発明の効果】

【0062】以上説明したように、本発明は、発光層が窒化物系化合物半導体からなる発光素子と、発光素子によって発光された光の少なくとも一部を吸収して吸収した光の波長を変換し異なる波長を発光する蛍光体を含有する樹脂部材を有する発光ダイオードにおいて、前記蛍光体による凝集体の粒径が $3\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ となるように、蛍光体物質を含有させた液状樹脂に予め湿式分散処理を施して用いる。これにより、歩留まり良く、収束した色調を有し且つ光度の高い発光ダイオードが得られる。また、色調の収束はミル時間2時間以降で飽和する*

*ことがわかる。また、発光ダイオードにおいて、蛍光体含有樹脂中における蛍光凝集体の分布状態を2億個/ $\text{cm}^2\sim 60$ 億個/ cm^2 とする。これにより、発光出力を低下させることなく発光のバラツキの少ない発光ダイオードとすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の発光装置の模式的断面図。

【図2】(A)比較例1の発光装置における樹脂中での蛍光体の分布状態。(B)実施例1の発光装置における樹脂中での蛍光体の分布状態。

【図3】樹脂中へ蛍光体を分散させる際のボールミル使用時間に対する色調変化。

【図4】樹脂中へ蛍光体を分散させる際のボールミル使用時間に対する光度変化。

【図5】樹脂中への蛍光体の分散において、ボールミルを無使用(0時間)の時の色調領域。

【図6】樹脂中への蛍光体の分散において、ボールミルを2時間使用の時の色調領域。

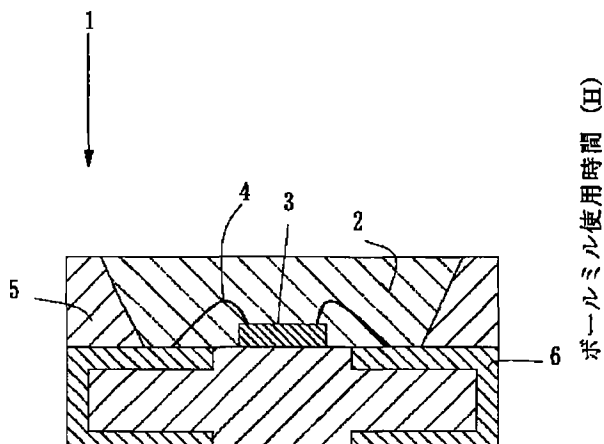
【図7】樹脂中への蛍光体の分散において、ボールミルを8時間使用の時の色調領域。

【図8】樹脂中への蛍光体の分散において、ボールミルを24時間使用の時の色調領域。

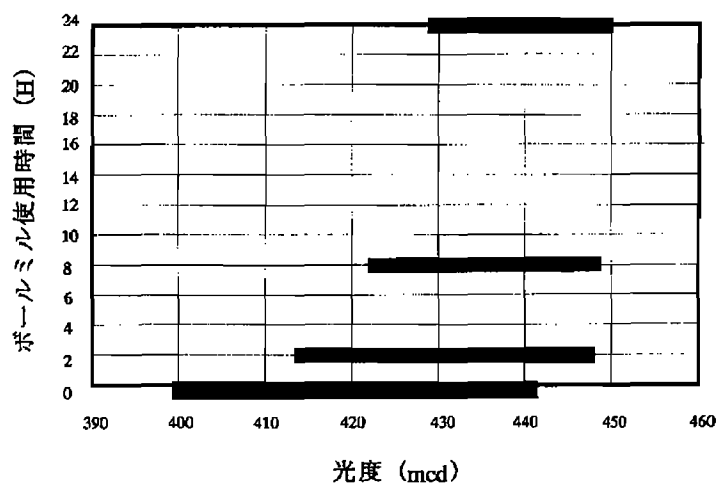
【符号の簡単な説明】

- 1・・・発光装置
- 2・・・蛍光体含有の透光性樹脂
- 3・・・LEDチップ
- 4・・・金線
- 5・・・成形体パッケージ
- 6・・・リード電極
- 7・・・蛍光体の粉体
- 8・・・蛍光体の凝集体
- 9・・・凝集体の粒径

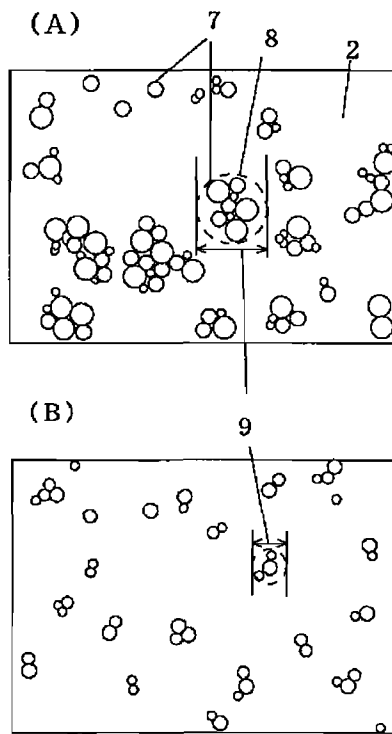
【図1】



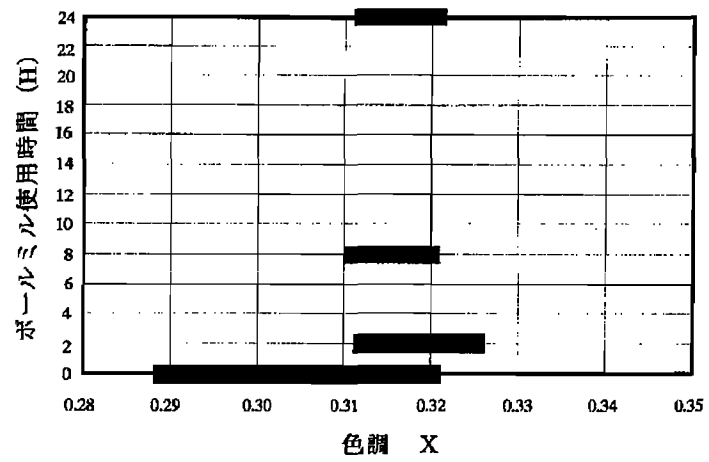
【図3】



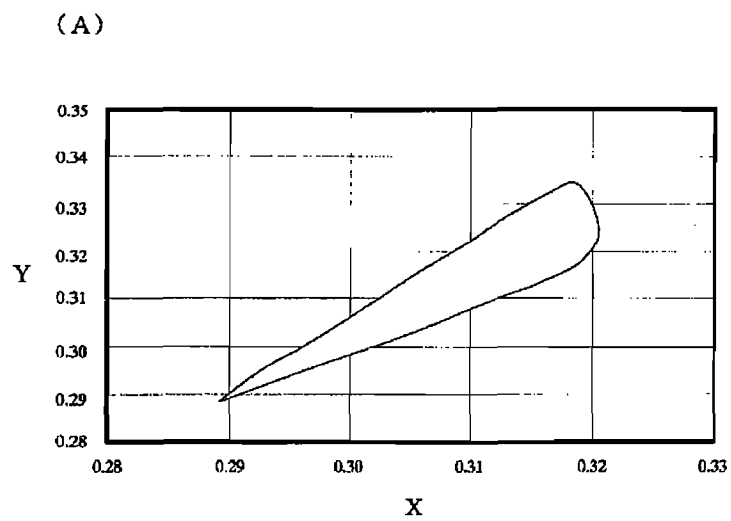
【図 2】



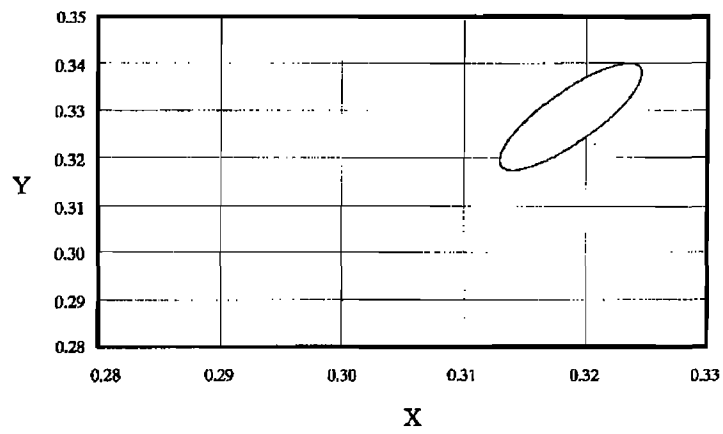
【図 4】



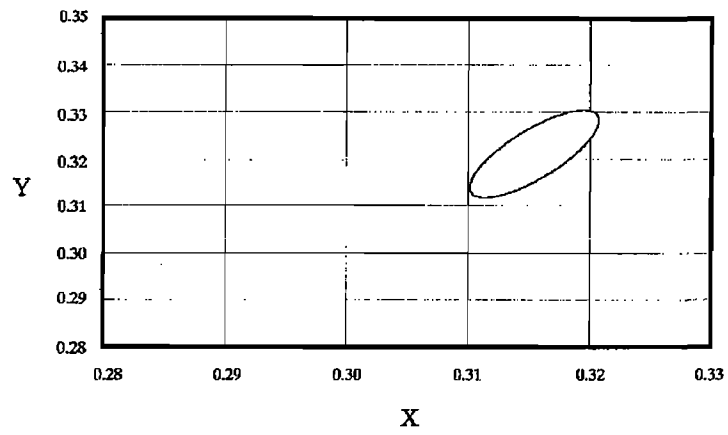
【図 5】



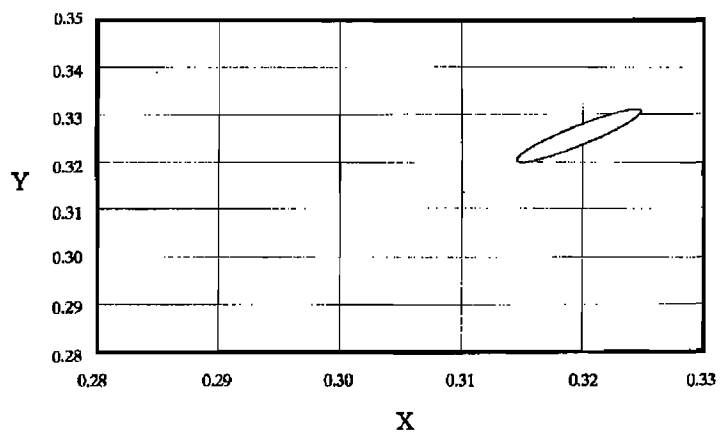
【図6】



【図7】



【図8】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第2区分
 【発行日】平成14年8月30日(2002. 8. 30)

【公開番号】特開2001-148516(P2001-148516A)
 【公開日】平成13年5月29日(2001. 5. 29)
 【年通号数】公開特許公報13-1486
 【出願番号】特願2000-237874(P2000-237874)
 【国際特許分類第7版】
 H01L 33/00

C09K 11/08
 11/64 CQD
 11/80 CPP

【F I】

H01L 33/00 N
 C
 C09K 11/08 J
 11/64 CQD
 11/80 CPP

【手続補正書】

【提出日】平成14年6月12日(2002. 6. 12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 発光層が窒化物系化合物半導体からなる発光素子と、該発光素子によって発光された波長の少なくとも一部を吸収して異なる波長を発光する蛍光体を含む樹脂部材とを有する発光ダイオードにおいて、前記蛍光体は、平均粒径が $3\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の凝集体を構成することを特徴とする発光ダイオード。

【請求項2】 前記発光素子の主発光ピークは 400nm ～ 530nm であると共に、前記蛍光体は、Y、Lu、Sc、La、Gd及びSmからなる群から選ばれた少なくとも1つの元素とAl、Ga及びInからなる群から選ばれた少なくとも1つの元素とを含み且つCeで付活されたガーネット系蛍光体、Eu及び／又はCrで付活された窒素含有 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 蛍光体から選択される一種であることを特徴とする請求項1に記載の発光ダイオード。

【請求項3】 前記蛍光体の平均粒径は $1\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1乃至2に記載の発光ダイオード。

【請求項4】 前記樹脂中に前記凝集体は2億個/ cm^2 ～60億個/ cm^2 含有されていることを特徴とする請

求項1乃至3に記載の発光ダイオード。

【請求項5】 前記発光素子の発光ピークは、 450nm 以上 475nm の範囲にあつて、前記発光素子の光と前記蛍光体の光の合成光により白色系を発光することを特徴とする請求項1乃至4に記載の発光ダイオード。

【請求項6】 前記蛍光体は、粒子であつて、透光性樹脂に含有されていることを特徴とする請求項1乃至5に記載の発光ダイオード。

【請求項7】 前記蛍光体は、硝子であることを特徴とする請求項1乃至6に記載の発光ダイオード。

【請求項8】 発光層が窒化物系化合物半導体からなる発光素子と、該発光素子によって発光された波長の少なくとも一部を吸収して異なる波長を発光する蛍光体を含む樹脂部材とを有する発光ダイオードの製造方法において、蛍光体含有の液状樹脂に予め湿式分散処理を施す工程を有することを特徴とする発光ダイオードの製造方法。

【請求項9】 前記湿式分散処理に、ボールミル、ローリミル、コロイドミル、ハイスピードディスパーサ、アトライター、サンドミル、ビーズミル、ニーダー、エクストルーダーから少なくとも1つを用いることを特徴とする請求項5に記載の発光ダイオードの製造方法。

【請求項10】 前記ボールミルの回転数が 1rpm ～ 60rpm において、回転時間を1時間～24時間行うことを特徴とする請求項5に記載の発光ダイオードの製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】請求項4に記載の発光ダイオードは、樹脂中に凝集体は2億個/cm²～60億個/cm²含有されている。これにより、凝集体間のバラツキが極めて小さく樹脂中において蛍光体濃度が均一となるので、色調ムラを抑制することができる。また、請求項5に記載の発光ダイオードは、前記発光素子の発光ピークは、450nm以上475nmの範囲にあって、前記発光素子の光と前記蛍光体の光の合成光により白色系を発光することを特徴とする。また、請求項6に記載の発光ダイオードは、前記蛍光体が粒子であって、透光性樹脂に含有されていることを特徴とする。さらに請求項7に記載の発光ダイオードは、前記蛍光体が硝子であることを特徴とする。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】請求項9に記載の発光ダイオードの製造方法は、湿式分散処理に、ボールミル、ロールミル、コロイドミル、ハイスピードディスパーサ、アトライター、サンドミル、ビーズミル、ニーダー、エクストルーダーから少なくとも1つを用いる。これにより、蛍光体の液状樹脂中への良好な分散が可能となる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】請求項10に記載の発光ダイオードの製造方法は、ボールミルの回転数が1rpm～60rpmにおいて、回転時間を1～24時間行う。これにより、簡便に所望の粒径を有する凝集体、及び樹脂中において前記凝集体の所望の分布状態が得られる。